

\_\_\_\_\_

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

H01L 23/08  
C08G 79/08  
// C08J 5/18

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(72)Inventor : TSUNODA MAKOTO  
NOBUTOKI EIJI  
MIKAMI NOBORU

**(57)Abstract:**

A chemical structure of a benzene ring with four substituents: R (top-left), H (top-right), N (bottom-left), and B (bottom-right). The ring is represented by a hexagon with a circle inside, and the substituents are connected to the vertices.

3⇒H 素数は必ず2n+1

R = H<sub>2</sub> 庫ニハ(benzoyl)  
ニハ(H + benzoyl)

**16.07.2002**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-340689

(P 2 0 0 0 - 3 4 0 6 8 9 A)

(43) 公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 L 23/08		H 0 1 L 23/08	4F071
C 0 8 G 79/08		C 0 8 G 79/08	4J030
// C 0 8 J 5/18	C F J	C 0 8 J 5/18 C F J	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-153600	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成11年6月1日(1999. 6. 1)	(72) 発明者	角田 誠 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
		(72) 発明者	信時 英治 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
		(74) 代理人	100102439 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱低誘電率材料並びにこれを用いた半導体層間絶縁膜及び半導体装置

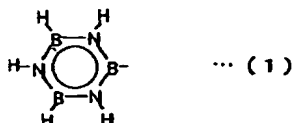
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、誘電率が低く、半導体素子、電気回路部品などに適用可能な低誘電率材料、この低誘電率材料を用いた半導体層間絶縁膜及び半導体装置を提供することである。

【解決手段】 無機または有機材料の分子中に、下記式

(1) などで示されるボラジン骨格系分子を有する耐熱低誘電率材料である。

【化1】



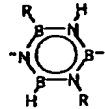
FP03-0286 00W0-XX
04.1.13
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機または有機材料の分子中に、式

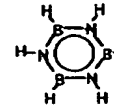
(1)、式(2)または式(3)で示される何れかのボラジン骨格系分子を有することを特徴とする耐熱低誘電率材料。

【化1】



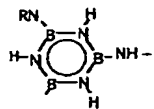
R = H または borazynyl ... (2)

【化2】



... (1)

【化3】



R = H<sub>2</sub> または (borazynyl)<sub>2</sub> ... (3)  
または H + borazynyl

【請求項2】 請求項1記載の耐熱低誘電率材料からなる半導体層間絶縁膜。

【請求項3】 請求項1の耐熱低誘電率材料からなる半導体層間絶縁膜を有することを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の層間などに用いられる絶縁膜に用いられる耐熱低誘電率材料、この耐熱低誘電率材料を用いた半導体層間絶縁膜、この半導体層間絶縁膜を用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の高速化、高集積化につれて、信号遅延の問題が深刻になりつつある。信号遅延は配線の抵抗Rと配線間ならびに層間の容量Cの積で表されるものである。遅延を最小に抑えるためには、配線抵抗を低下させることと並んで、層間絶縁膜の誘電率を下げるのが有効な手段である。

【0003】そこで最近では、層間絶縁膜の誘電率を低くするために、フッ素原子を導入したシリコン酸化膜(SiOF膜)で層間絶縁膜を形成することが提案されている。また、有機化合物材料は比較的、誘電率を低くすることが可能であるため、フッ素原子を導入したパリレン蒸着膜やポリイミド膜で層間絶縁膜を形成することも提案されている(柴田英毅、電子情報通信学会誌、第80巻、3号、235ページ、1997年)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前者のSiOF膜で層間絶縁膜を形成する場合は、従来のものに比べて層間絶縁膜の誘電率が低くなるものの、誘電率が3.2~3.5程度であり、したがって配線間の容量低

減や配線の信号伝播遅延の防止等が十分に図られていない。

【0005】また、後者の有機化合物材料で層間絶縁膜を形成する場合は、ポリイミドにフッ素原子を導入した膜やアリールエーテル系高分子で誘電率2.7が達成されているがまだまだ不十分である。そしてパリレンの蒸着膜では誘電率2.4を達成できるが耐熱性が200~300℃程度しか得られないため、半導体素子の製造プロセスに制限を加えてしまう。

【0006】また、多孔質のSiO<sub>2</sub>膜において誘電率2.0~2.5の値が報告されているが、気孔率が高いため機械的強度(CMP研磨プロセス耐性)が弱く、また、気孔径がばらつくという問題がある。

【0007】また、これら高分子材料および多孔質SiO<sub>2</sub>膜は、従来のSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜よりも熱伝導性が劣るため、配線温度上昇による配線寿命劣化(エレクトロマイグレーション)が懸念されている。

【0008】以上のことから、誘電率が低く、また耐熱性、機械的強度、熱伝導性に優れた層間絶縁膜の開発が切望されている。具体的には、デザインルール0.13μm~0.10μmにおいて、機械的強度、熱伝導性がSiO<sub>2</sub>膜と同程度以上かつ誘電率2.4以下、耐熱性(熱分解温度)450℃以上が要求されている。

【0009】本発明の目的は、耐熱性に優れ、誘電率が低く、半導体素子、電気回路部品などに適用可能な低誘電率材料、この低誘電率材料を用いた半導体層間絶縁膜及び半導体装置を提供することである。

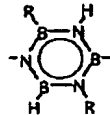
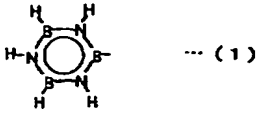
【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、無機または有機材料の分子中に、下記式(1)、式(2)または式(3)で示される何れかのボラジン骨格

系分子を有する耐熱低誘電率材料である。

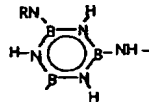
【化5】

【化4】



R = H または borazynyl ... (2)

【化6】



R = H<sub>2</sub> または (borazynyl)<sub>2</sub> ... (3)  
または H + borazynyl

【0011】請求項2に係る発明は、請求項1記載の耐熱低誘電率材料からなる半導体層間絶縁膜である。

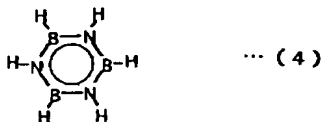
【0012】請求項3に係る発明は、請求項1の耐熱低誘電率材料からなる半導体層間絶縁膜を有する半導体装置である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係わる、無機または有機材料の分子中にボラジン骨格系分子を有する材料とは、下記式(4)で示されるボラジン(無機ベンゼンあるいはボラゾールとも呼ばれる)を基本単位にして、このボラジンを出発材料として縮合反応により合成されるものであり、合成した材料を薄膜に成膜することによって半導体層間絶縁膜に適用することができ、この半導体層間絶縁膜を適用することによって優れた半導体デバイスを製造することができる。

【0014】

【化7】



【0015】本発明により耐熱化が達成できるのは、述べるまでもなく有機系高分子材料と比較して耐熱性に優れた無機高分子系材料を用いているためである。

【0016】また、本発明の材料が低誘電率化を達成できる理由は次のとおりである。すなわち、一般に材料の誘電率εは電子分極、原子分極、配向分極、界面分極などの分極の総和で表記されるが、本発明に係わる1MHz以上の周波数の高い領域では、界面分極などの寄与はなく、また配向性を示さない材料であれば、誘電率を支配する分極としての電子分極と原子分極だけを考えれば良い。本発明は、電子分極と原子分極の両方の分極率が小さな材料を分子設計によって探索した結果、到達したものである。

【0017】すなわち、分子分極率αは、

$$\alpha = \alpha(\text{電子分極}) + \alpha(\text{原子分極})$$

とすると、分子の双極子モーメントμは電場Eと分子の基準座標qの関数として与えられ、双極子モーメントμの電場Eに対する微分から、電子分極と原子分極が下記のように評価できる。

$$d\mu(E, q) / dE = \delta\mu(E, q) / \delta E + \delta\mu(E, q) / \delta q \cdot \delta q / \delta E$$

$$\alpha(\text{電子分極}) = \delta\mu(E, q) / \delta E$$

$$\alpha(\text{原子分極}) = \delta\mu(E, q) / \delta q \cdot \delta q / \delta E$$

$$= \delta\mu / \delta q (\delta^2 E / \delta q \delta q)^{-1} \delta\mu / \delta q$$

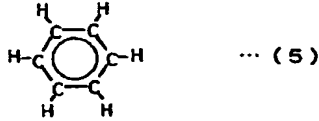
$$= \delta\mu / \delta q (\kappa)^{-1} \delta\mu / \delta q$$

このように、原子分極は分子における原子間の結合強度κ(力定数)に反比例するのである。

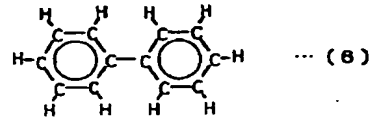
【0018】分極率 $\alpha$ の具体的な計算について述べる。既に述べたように、フッ素化パリレンの誘電率 $\epsilon = 2.4$ であることから、下記の式(5)～式(10)に示すモデル系について分子軌道計算を実施した。計算結果を表1にまとめて示す。

【0019】

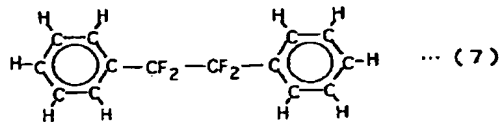
【化8】



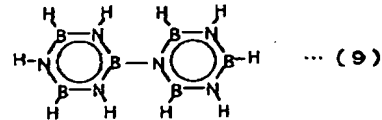
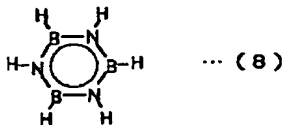
【化9】



【化10】

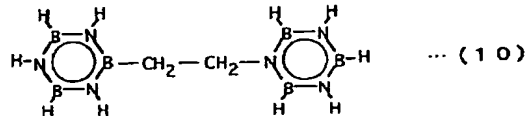


【化11】



【化13】

【化12】



【0020】

【表1】

	式5	式6	式7	式8	式9	式10
$\alpha$ (電子分極)	48	103	120	39	87	101
$\alpha$ (原子分極)	0.11	0.21	1.35	1.81	3.92	3.78
分子分極率 $\alpha$	48.11	103.21	121.35	40.81	90.92	104.76

【0021】表1の結果から明らかなように、分子分極率 $\alpha$ は炭化水素系(式(5)、式(6)、式(7))よりもボラジン系(式(8)、式(9)、式(10))の方が小さくなっていることがわかる。つまり、ボラジン系が理論的にも小さい誘電率を示すことがわかる。各系の分子分極率比は、それぞれ  
 式(8)/式(5) = 0.85  
 式(9)/式(6) = 0.88  
 式(10)/式(7) = 0.86  
 である。このことは、フッ素化パリレン(式(7))の

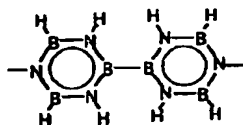
誘電率 $\epsilon$ が2.4であるので、そのボラジン系(式(10))の誘電率 $\epsilon$ が2.0～2.1になることが予測されることを示している。

【0022】以上の計算結果から、特に本発明に適用可能な具体的な分子中にボラジン骨格系分子を有する材料としては、以下の分子中に式(11)～式(17)を含む材料などがあげられる。

【0023】

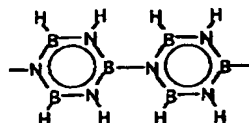
【化14】

7



... (11)

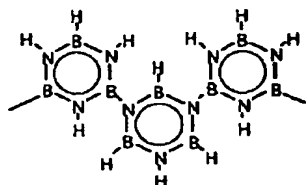
8



... (12)

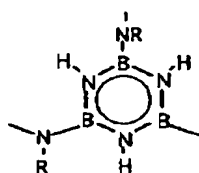
【化15】

【化16】



... (13)

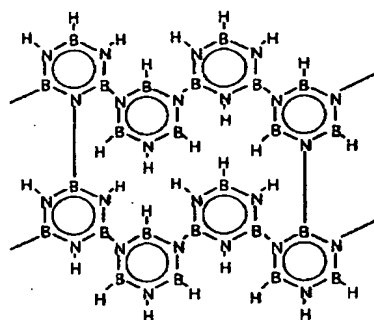
【化17】



... (14)

R = H または borazinyll

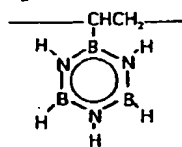
【化18】



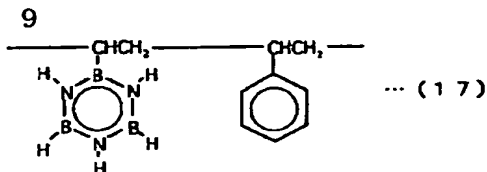
... (15)

【化19】

40 【化20】



... (16)

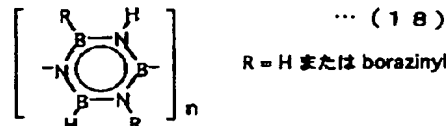


【0024】本発明の低誘電率材料の作製は、例えば、「木村良晴、繊維と工業、第52巻、8号、341頁、1996年」や「Paine & Sneddon, Recent Developments in Borazine-Based Polymers, "Inorganic and Organometallic Polymers", p359, American Chemical Society, 1994」などに従って行える。すなわち、ボラジンを出発原料として、これを加熱して縮合反応を行なわせる方法、あるいは一旦プレポリマを合成してプレポリマを重合する方法などにより得ることができる。

【0025】上記合成においては、ボラジン原料、ボラジン系プレポリマ、を均一に分散、溶解できる有機溶媒が使用される。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の各種アルコール、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等である。

【0026】なお、ボラジンは空气中で自然発火するために取り扱いには注意を要するが、その重合体は熱安定性にも優れたものである。

【0027】LSI用層間絶縁膜など膜として用いる場



【0032】例えば、サンプルBは平均分子量(Mn)が約1,000程度であり、分子式 $B_3N_3H_6$ である。サンプルFは平均分子量(Mn)が約3,500程度であり、分子式 $B_3N_3H_6$ である。

【0033】サンプルA~Fをアセトンに溶解・分散し、金を対向電極として蒸着した石英板上にスピンコート法で塗布し、塗膜を70℃で10分間乾燥（それぞれ塗膜A~Fとする）および400℃で10分間加熱（それぞれ塗膜G~Lとする）した後、その上に金を主電極として蒸着した。塗膜G~Lは、分子式 $B_3N_3H_6$ で部分橋架けした構造のものである。

【0034】実施例2. Narulaらの方法(C. K. Narula, R. Schaeffer, R. T. Paine, A. K. Datye, W. F. Hammett; J. Am. Chem. Soc., Vol. 109, p5556, 1987)で合成されたポリ(アミノボラジニル)の白色粉末を用い、これをアセトンに

合、基板への塗布は、スプレーコート法、ディップコート法、スピンコート法等で行われる。

【0028】低誘電率基板としてバルク体で用いる場合は、鋳型に流し込んで成形し、熱処理する。

【0029】本発明による絶縁膜は、LSI素子用層間絶縁膜、IC基板など各種電子部品に応用することができる。

【0030】

【実施例】本発明の耐熱低誘電率材料を以下の実施例によって具体的に説明する。

実施例1. 可溶性のポリボラジレンの合成を、Fazen等の方法(Fazen等, Polymer Preprints, Vol. 32, p544, 1991)を参考にして行った。すなわち、ボラジンをArガス中で、攪拌脱ガスしながら70℃でそれぞれ12、24、36、48、60、72時間加熱し、それぞれ低~高粘性液体を得た。これをエバポレーションして、それぞれ白色粉末A~Fを得た。サンプルA~Fの化学構造は、下記の式(18)で表される。

【0031】

【化21】

分散し、実施例1と同様にしてスピンコート法で塗布し、塗膜を70℃で10分間乾燥（塗膜Mとする）した後、実施例1と同様にしてその上に金を主電極として蒸着した。

【0035】実施例3. Lynchの方法(A. T. Lynch, L. G. Sneddon; J. Am. Chem. Soc., Vol. 111, p6201, 1989)で合成されたB-ビニルボラジンをベンゼンに溶解し、1.6mol%  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)存在下、70℃で20時間加熱して、ポリ(B-ビニルボラジン)（平均分子量(Mn)が約10,000程度）のベンゼン溶液を得た。これを実施例1と同様にしてスピンコート法で塗布し、塗膜を70℃で10分間乾燥（塗膜Nとする）した後、実施例1と同様にしてその上に金を主電極として蒸着した。

【0036】実施例4. 実施例3で用いたB-ビニルボラジン: 3molとスチレン: 1molをベンゼンに溶



解し、実施例3と同様にして、ポリ(スチレン-*c o o*-  
B-ビニルボラジン)(平均分子量(Mn)が約50,  
000程度)のベンゼン溶液を得た。これを実施例1と  
同様にしてスピンコート法で塗布し、塗膜を70℃で1  
0分間乾燥(塗膜Oとする)した後、実施例1と同様に  
してその上に金を主電極として蒸着した。

塗 膜	誘電率(1MHz)	塗 膜	誘電率(1MHz)
A	2.15	I	2.30
B	2.16	J	2.29
C	2.05	K	2.28
D	1.98	L	2.35
E	2.23	M	2.38
F	2.25	N	2.01
G	2.38	O	2.11
H	2.28		

【0037】実施例1～4で得た塗膜A～Oについて2  
5℃でインピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカ  
ード社製:4191A)を用いて1MHzで誘電率を測  
定した。測定結果を表2にまとめて示す。

【0038】

【表2】

【0039】実施例1～4で得た塗膜A～Oは、何れも  
誘電率2.4以下であり、これらの結果から低誘電率の  
基板を得ることのできることがわかった。またこれら高  
分子ボラジン系化合物は何れも、1,000℃～1,2  
00℃に加熱して、グラファイト化することが知られて  
いる(梶原鳴雪監修、「無機高分子の応用展望」、p7  
0、1990年)ように、450℃の耐熱性は十分に保  
有している。

【0040】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、比誘電率  
が2.4以下、耐熱性450℃以上の耐熱低誘電率材料  
が得られる。

【0041】請求項2及び3に係る発明によれば、比誘  
電率が2.4以下、耐熱性450℃以上の半導体装置用  
層間絶縁膜が得られ、この絶縁膜をIC基板など半導体  
素子あるいは電気回路部品へこの低誘電率材料を適用す  
ることにより、電気信号の遅延が小さくなるため、デバ  
イスの高速化に対応することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三上 登  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA01 AF14 AF40 AF44 AF45  
AH12 BA02 BB02 BC01  
4J030 CC07 CD11 CG03